

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 60161993
PUBLICATION DATE : 23-08-85

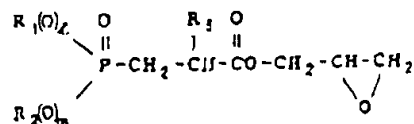
APPLICATION DATE : 01-02-84
APPLICATION NUMBER : 59015022

APPLICANT : SANKO KAGAKU KK;

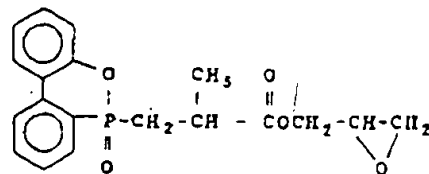
INVENTOR : SAKAGUCHI SHIGEO;

INT.CL. : C07F 9/50 C07F 9/28 C07F 9/38

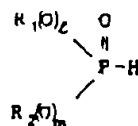
TITLE : PHOSPHORUS-CONTAINING EPOXY
COMPOUND AND PREPARATION
THEREOF



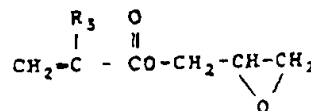
I



II



III



IV

ABSTRACT : NEW MATERIAL: A compound expressed by formula I (R_1 and R_2 are alkyl, phenyl or phenyl substituted by alkyl, etc.; R_1 and R_2 together may form a cyclic group; R_3 is H or methyl; l and m are 0 or 1).

EXAMPLE: The compound expressed by formula II.

COPYRIGHT: (C) JPO

公開特許公報(A) 昭60-161993

⑤Int.Cl.

C 07 F 9/50
9/28
9/38

識別記号

庁内整理番号

7327-4H
A-7327-4H
K-7327-4H

④公開 昭和60年(1985)8月23日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑥発明の名称 含りんエポキシ化合物及びその製造方法

⑦特 願 昭59-15022

⑧出 願 昭59(1984)2月1日

⑨発 明 者 小 田 茂 荒尾市川登1776-4

⑩発 明 者 坂 口 茂 夫 荒尾市八幡台2丁目2-16

⑪出 願 人 三光化学株式会社 久留米市通町8番地16

⑫代 理 人 弁理士 山下 稔平

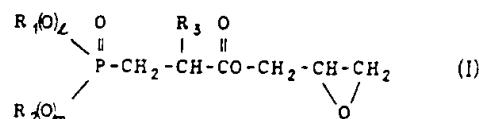
明 細 書

1. 発明の名称

含りんエポキシ化合物及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

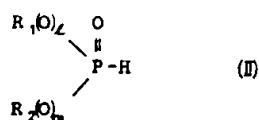
1) 一般式(I)



{ 一般式(I)で、 R_1 及び R_2 はアルキル基、フェニル基、アルキル基又はフェニル基で置換されたフェニル基、或いは R_1 と R_2 とが一体となって環状基を形成してもよい、 R_3 は水素又はメチル基を示し、 L 及び m は0又は1を示す }

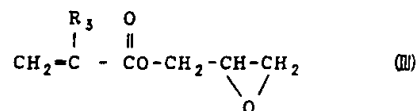
で表わされる含りんエポキシ化合物。

2) 一般式(II)

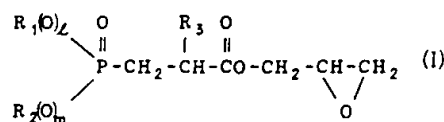


{ 一般式(II)で、 R_1 及び R_2 はアルキル基、フェニル基、

アルキル基又はフェニル基で置換されたフェニル基、或いは R_1 と R_2 とが一体となって環状基を形成してもよい、 L 及び m は0又は1を示す }
で表わされる含りん化合物と、一般式(III)



{ 一般式(III)で、 R_3 は水素原子又はメチル基を示す }
で表わされるエポキシ化合物とを反応させることを特徴とする、一般式(I)

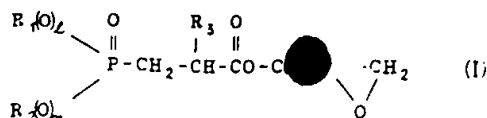


{ 一般式(I)で、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 L 及び m は前記と同じ意味を示す }

で表わされる含りんエポキシ化合物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は含りんエポキシ化合物に関し、更に詳しくは一般式(I)



(一般式(I)で、 R_1 及び R_2 はアルキル基、フェニル基、アルキル基又はフェニル基で置換されたフェニル基、或いは R_1 と R_2 とが一体となって環状基を形成してもよい、 R_3 は酸素原子又はメチル基を示し、 ℓ 及び m は0又は1を示す)

で表わされる含りんエポキシ化合物及びその製造方法に関する。

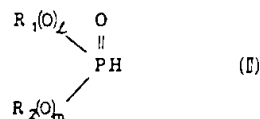
一般式(I)で示される化合物は、その分子構造上、特に $\begin{array}{c} O \\ || \\ P-C- \end{array}$ 結合、 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array}$ 結合及びエポキシ基を有するので特異な物理的、化学的特性を発揮する。例えば有機物質、特に有機高分子物質の安定化剤、難燃化剤として有効であり、又高分子化合物製造単位としてホモポリマー及びコポリマーに使用される。又本発明の化合物のエポキシ基は $\begin{array}{c} O \\ || \\ -P- \end{array}$ 構造及び $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array}$ 構造に影響されて極めて活性化され反応性に富むので各種処理剤としての有

用な用途が見込まれる。

又常温で液状であるので使用に際し取り扱いが便利である。

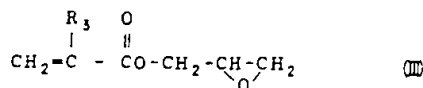
さらにかかる構造を有する化合物の製造方法について検討を加えた結果、 $P-H$ 結合を有する含りん化合物と、ビニル基を含有するグルシジルエステル化合物とを反応せしめると、 $P-H$ 基はビニル基と選択的に付加反応を起し、エポキシ基とは付加反応を起し難いことを知り、本発明を完成した。

一般式(I)の化合物は、一般式(II)



(一般式(II)で、 R_1 、 R_2 、 ℓ 及び m は前記と同じ意味を示す)

で表わされる含りん化合物と、一般式(III)



(一般式(III)で、 R_3 は前記と同じ意味を示す)

で表わされるエポキシ化合物とを、実質的に当量比割合で、好ましくは不活性溶媒の存在下、必要ならば塩基性触媒の共存下、加熱反応させることにより得られる。反応温度は100°~200℃、好ましくは120°~150℃で1~5時間、好ましくは2~3時間、加圧又は常圧下で行なわれる。

溶媒としては反応終了後脱溶媒が容易なベンゼン、トルエン、キシレン等が有利に使用される。

一般式(II)で示される含りん化合物としては、ジブチルホスホナイト、ジフェニルホスホナイトなどのホスホナイト、ジプロピルホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジフェニルホスファイト、ジ(メチルフェニル)ホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ホスファイト、ジ(フェニルフェニル)ホスファイト、エチル-フェニルホスファイト等のジアルキル-、ジアリール-、アルキル-アリール-ホスファイト類及び9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、9,10-ジヒドロ-1,3-ジクロロ-

9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等の環状りん化合物が例示される。

一般式(III)で表わされるエポキシ化合物としては、(2,3-エポキシプロピル)アクリレート及び(2,3-エポキシプロピル)メタクリレートが例示される。

塩基性触媒としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、ジアザビスクロウンデセン、ジアザビスクロオクタン、ナトリウム(カリウム)アルコラート又はフェノラート等が例示される。

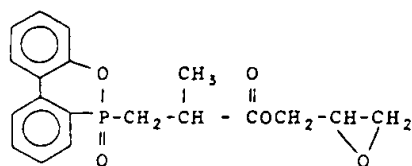
次に本発明の実施例について説明する。

実施例1

9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド(HCAと略記)21.6gとキシレン20mlとを4ツロフラスコに仕込み、窒素ガス雰囲気中攪拌下に140℃に保ちながら、これに(2,3-エポキシプロピル)メタクリレート(EPMと略記)14.2gを1時間

で滴下し、滴下終了後140℃に 時間保った後、100℃で減圧下キシレンを蒸気除去して淡黄色粘稠液体3.5.8 gを得た。

このものの分析測定値は次の通りで、この結果から、得られたものは次の構造式で表わされる化合物であることが確認された。



a) 元素分析

	C	H	P
測定値(%)	63.4	5.4	8.5
計算値(%)	63.7	5.3	8.4

($C_{19}H_{19}O_5P$ として)

b) エポキシ当量 377 (理論値358)

c) ガスクロマトグラフ分析 (G.C.)

HCA 及び EPM は検出されない。

d) ゲル・パーミットレーションクロマトグラフ分析 (G.P.C.)

分子量360に相当するピークのみ検出。

e) H-NMR 分析

EPM のビニル基 (δ 5.60 ppm, 6.15 ppm) が消失し、一方エポキシ基に起因するメチン基 (δ 3.2 ppm) 及びメチレン基 (δ 2.8 ppm) が残存している。

f) I R 分析

HCA の P-H 結合 ($2.300 \sim 2.450 \text{ cm}^{-1}$) 及び EPM の C=C 結合 (1.630 cm^{-1}) の吸収が消失している。

g) 示差熱分析 (DTA)

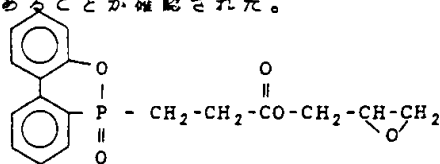
320℃までの残存量90%以上。

実施例 2

実施例 1 における EPM の代わりに (2,3-エポキシプロピル) アクリレート (EPA と略記) 12.8 g を用いた以外は実施例 1 と同様に操作して、淡黄色粘稠液体3.4.4 gを得た。

このものの分析測定値は次の通りで、この結果

から、得られたものは次の構造式で表わされる化合物であることが確認された。



a) 元素分析

	C	H	P
測定値(%)	63.0	5.1	8.9
計算値(%)	62.8	4.9	9.0

($C_{18}H_{17}O_5P$ として)

b) エポキシ当量 351 (理論値344)

c) G.C.

HCA 及び EPA は検出されない。

d) G.P.C.

分子量340に相当するピークのみ検出。

e) H-NMR 分析及び f) I R 分析

実施例 1 の場合におけると同じ結果が得られた。

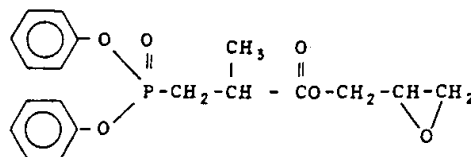
g) DTA

320℃までの残存量90%以上。

実施例 3

ジフェニルホスファイト (DPP と略記) 23.4 g、EPM 14.2 g 及びトリエチルアミン 0.2 g を用いて実施例 1 と同様に操作し、淡黄色粘稠液体3.7.6 gを得た。

このものの分析測定値は次の通りで、この結果から、得られたものは次の構造式で表わされる化合物であることが確認された。



a) 元素分析

	C	H	P
測定値(%)	60.7	5.8	8.0
計算値(%)	60.6	5.6	8.2

($C_{19}H_{21}OP$ として)

b) エポキシ当量 384 (理論値376)

DPP及びEPMは検出されなかった。

d) G.P.C

分子量 380 に相当するピークのみ検出。

e) H-NMR 分析及 f) IR 分析

実例 1 における場合と同じ結果が得られた。

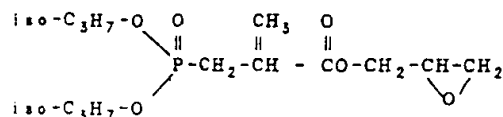
8) DTA

320℃までの残存量90%以上。

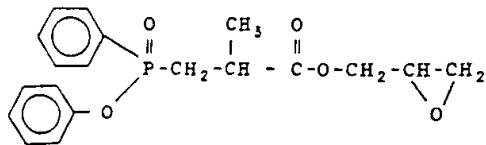
实施例 4

実施例 3 における DPP の代りにジイソプロピル
ホスファイト (DIPP と略記) 16.6 g を使用した
以外は実施例 3 と同様に操作して、淡褐色液体
30.8 g を得た。

このものの分析測定値は次の通りで、この結果から、得られたものは次の構造式で表わされる化合物であることが確認された。



合物であることが確認された。



2) 元素分析

	C	H	P
測定値(%)	63.5	6.0	8.4
計算値(%)	63.3	5.8	8.6

($C_{19}H_{21}O_5P$ として)

b) エポキシ当量 375 (理論値 360)

c) G.C.

ジフェニルホスホナイト及びEPMは検出されない。

d) G.P.C.

分子量 360 に相当するピークのみ検出。

e) H-NMR 分析 及び f) I R 分析

與施例 1 におけると同じ結果が得られた。

▲) 元素分析

	C	H	P
測定値 (%)	50.3	31.0	10.3
計算値 (%)	50.6	31.2	10.1

($C_{13}H_{25}O_4P$ として)

b) ニガキシ当量 321 (理論値 308)

c) G.C.

DIPP 及び EPM は検出されなかった。

d) G.P.C.

分子量 320 に相当するピークのみ検出。

e) H-NMR 分析及 f) IR 分析

実施例 1 における場合と同じ結果が得られた。

g) D.T.A.

300℃までの残存量90%以上。

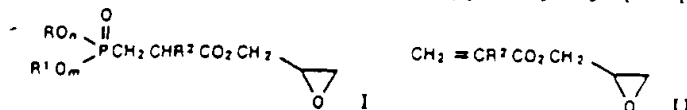
实施例 5

実施例 1 における HCA の代わりにジフェニルホスホナイト 21.8 g を用いた以外は実施例 1 と同様に操作して、淡黄色液体 36.1 g を得た。

このものの分析測定値は次の通りで、この結果から、得られたものは次の構造式で表わされる化

Page: 757

104: 109953e Phosphorus-containing epoxy compounds. Oda, Shigeru; Sakaguchi, Shigeo (Sanko Chemical Co., Ltd.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 60,161,993 [85,161,993] (Cl. C07F9/50), 23 Aug 1985, Appl. 84/15,022, 01 Feb 1984; 4 pp. Glycidyl phosphono-



propanoates I [R, R¹ = alkyl, Ph (un)substituted by alkyl, Ph; RR¹ = alkylene; R² = H, Me; n, m = 0, 1], useful as stabilizers and flame retardants for polymers (no data), were prepd. by treating (RO_n)P=O(H)(O_mR¹) with glycidyl acrylates II. Thus, treating 23.4 g HP(O)(OPh)₂ with 14.2 g II (R² = Me) and 0.2 g NEt₃ at 140° for 2 h gave 37.6 g I (R = R¹ = Ph, R² = Me, n = m = 1).